



B7

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 15/10, C11D 3/39	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/43211 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. November 1997 (20.11.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02301 (22) Internationales Anmeldedatum: 6. Mai 1997 (06.05.97) (30) Prioritätsdaten: 196 19 646.9 15. Mai 1996 (15.05.96) DE (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder: WILSBERG, Heinz-Manfred; Am Falder 87, D-40589 Düsseldorf (DE). MERZ, Thomas; Erikaweg 3 a, D-40725 Hilden (DE). SHAMAYELI, Khalil; Fabriciusstrasse 12, D-40225 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: STABILISATION OF ALKALI PERCARBONATE (54) Bezeichnung: STABILISIERUNG VON ALKALIPERCARBONAT (57) Abstract <p>The invention proposes to improve the storage life of particulate alkali percarbonates, in particular, when used in washing and cleaning agents and also in the presence of bleaching activators substantially by the use of water-soluble salts which can absorb water of crystallization.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Lagerbeständigkeit von teilchenförmigen Alkalipercarbonaten, insbesondere bei deren Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln und auch in Gegenwart von Bleichaktivatoren, sollte verbessert werden. Dies gelang im wesentlichen durch die Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Stabilisierung von Alkalipercarbonat

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter Salze zur Stabilisierung von Alkalipercarbonaten, insbesondere in Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Wasch- und Reinigungsmittel, die peroxidische Oxidationsmittel, allein oder als Bleichsystem in Form einer Kombination eines anorganischen Peroxids oder Perhydrats mit einem Bleichaktivator, der unter Perhydrolysebedingungen eine organische Peroxocarbonsäure bildet, enthalten, sind seit langer Zeit bekannt. Die am häufigsten eingesetzten aktivsauerstoffhaltigen Bleichkomponenten beziehungsweise Oxidationsmittel sind die Alkaliperborate,-percarbonate,-persulfate und -persilikate. Als Bleichaktivatoren werden in der Regel solche Verbindungen verwendet, die unter Hydrolyse- beziehungsweise Perhydrolysebedingungen Carbonsäuren beziehungsweise Percarbonsäuren abspalten, wobei in überwiegendem Maße solche Verbindungen eingesetzt werden, die in Gegenwart der peroxidischen Oxidationsmittel Peressigsäure liefern. Da die Reaktion des Aktivators mit der Persauerstoffverbindung, die erst unter den meist wäßrigen Anwendungsbedingungen der Mittel erfolgen soll, auch bei der Herstellung und insbesondere der Lagerung derartiger Mittel ablaufen kann, wodurch die Verfügbarkeit der Persauerstoffverbindung für den eigentlichen Anwendungszweck zurückgeht, wird seit langer Zeit nach Stabilisatoren für diese Persauerstoffverbindungen gesucht. So ist zum Beispiel die Umhüllung der Aktivator- oder der Oxidationsmittelkomponente oder beider mit Fettsäuren vorgeschlagen worden. Auch die Zugabe bestimmter Stabilisatoren, beispielsweise Magnesiumsilikat, ist bekannt. Für percarbonathaltige Bleichsysteme ist das Problem der mangelhaften Lagerstabilität besonders schwer zu lösen, da dieses Perhydrat extrem hydrolyseanfällig ist und sowohl von der normalen Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt wird als auch in Mitteln, die in wasserundurchlässigen Verpackungen gelagert werden, unter Verlust von Aktivsauerstoff zerfällt. Auf der anderen Seite besteht das Problem, daß sich die Perhydrate, wenn sie wasserfrei vorliegen, explosionsartig zersetzen können. Um diese Perhydrate zu stabilisieren, liegt in der Regel ein gewisser Wasseranteil vor, oder es werden wie oben beschrieben Stabilisatoren zugesetzt.

In der deutschen Patentanmeldung DE 31 41 745 wird zum Beispiel eine enzymhaltige Bleichmittelzusammensetzung beschrieben, die ein zum Bleichen von Geweben wirksames anorganisches Peroxid sowie 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Enzyme, Hydrolase, Transferase, Oxyreductase, Lyase, Isomerase, Ligase, Protease, Lipase, Cellulase oder Amylase mit einer optimalen Wirkungstemperatur von 10 °C bis 80 °C bei einem optimalen pH-Wert von 4 bis 12, sowie mindestens 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse eines wasserfreien Salzes aus der Reihe wasserfreies Natriumcitrat, wasserfreies Magnesiumsulfat, wasserfreies Calciumchlorid und wasserfreies Zinksulfat enthält. Der Wassergehalt der Gesamtmasse der beschriebenen Zusammensetzung beträgt weniger als 2 Gew.-%.

In der europäischen Patentanmeldung EP 0 407 045 wird eine stabilisierte Natriumpercarbonatzusammensetzung beschrieben, die neben Natriumpercarbonat 2,5 bis 35 Gew.-% mindestens einer Verbindung aus der Gruppe bestehend aus Harnstoff, Harnstoffderivaten, Acetaten, Aminosäuren mit nicht mehr als sieben Kohlenstoffatomen oder deren Salzen, Triazinverbindungen und Guanidinverbindungen als Stabilisatoren enthält.

Übliche Bleich-, Wasch- und Reinigungsmittel enthalten in der Regel neben peroxidischen Oxidationsmitteln wie Alkalipercarbonat auch Buildersubstanzen und Tenside. Die Buildersubstanzen und Tenside können durch Sprühtrocknung wäßriger Aufschlämmungen in Pulverform erhalten werden. Dieses aus dem Sprühturm erhaltene Produkt enthält noch mehr oder weniger große Wassermengen. Wenn das sprühgetrocknete Produkt zur Herstellung einer Bleich- und Waschmittelzusammensetzung mit anderen darin enthaltenden Substanzen vermischt wird, wie zum Beispiel mit Alkalipercarbonat, besteht die Gefahr, daß das in dem sprühgetrockneten Produkt enthaltene Wasser das Alkalipercarbonat zersetzt und die Bleichwirkung der Zusammensetzung bereits nach kurzer Lagerzeit auf einen sehr geringen Wert erniedrigt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Lagerbeständigkeit von Alkalipercarbonaten, insbesondere in bei deren Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln,

so zu verbessern, daß derartige Mittel die obigen Nachteile nicht aufweisen und sie auch gewisse Wassermengen enthalten können.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß dies durch die Verwendung bestimmter wasserlöslicher Salze erreicht werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können, zur Stabilisierung von teilchenförmigem Alkalipercarbonat.

Weitere Gegenstände der Erfindung sind die Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können, zur Stabilisierung von Alkalipercarbonat in Wasch- oder Reinigungsmitteln, die pulverförmig, flüssig, pastenförmig oder blockförmig sein können. Zu den blockförmigen Wasch- und Reinigungsmitteln gehören auch tablettenförmige Mittel. Diese können insbesondere nach dem Verfahren gemäß der internationalen Patentanmeldung WO 94/25563 oder der deutschen Patentanmeldungen DE 44 29 550 beziehungsweise DE 196 01 840 unter Einsatz von Mikrowellen hergestellt werden. Zur Verwendung in flüssigen oder pastenförmigen Mitteln sind diese bevorzugt wasserfrei.

Um erfindungsgemäß verwendet werden zu können, müssen die wasserlöslichen Salze, die Kristallwasser anlagern können, überraschenderweise nicht in ihrer kristallwasserfreien Form eingesetzt werden, sondern sind durchaus in der Lage, Alkalipercarbonat zu stabilisieren, auch wenn sie ganz oder teilweise hydratisiert, das heißt mit Wasser im Kristallgitter, vorliegen.

Um den der Erfindung zugrundeliegenden Effekt zu erzielen, ist die räumliche Nähe von Alkalipercarbonat und wasserlöslichem Salz, das Kristallwasser anlagern kann, erforderlich. Die erfindungsgemäße Verwendung kann dadurch vorgenommen werden, daß man Alkalipercarbonat und wasserlösliches Salz, das Kristallwasser anlagern kann, in Teilchen- beziehungsweise Pulverform miteinander vermischt oder das Alkalipercarbonat in im Prinzip bekannter Weise mit dem wasserlöslichen Salz, das Kristallwasser anlagern kann, umhüllt beziehungsweise coatet.

Vorzugsweise wird das wasserlösliche, zur Kristallwasserbindung fähige Salz im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:12, insbesondere 1:2 bis 1:10, bezogen auf Alkalipercarbonat, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden wasserlöslichen Salze werden vorzugsweise aus den Alkaliacetaten, den Alkalitricitrat-dihydraten und deren Mischungen ausgewählt. Bevorzugtes Alkalimetall in derartigen Alkalisalzen wie auch im zu stabilisierenden Alkalipercarbonat ist Natrium. Auch Alkaliperborate wie das sogenannte Natriumperborat-Monohydrat und das sogenannte Natriumperborat-Tetrahydrat können durch das erfindungsgemäß zu verwendende wasserlösliche Salz stabilisiert werden.

Insbesondere bei der erfindungsgemäßen Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln findet die Stabilisierung des Alkalipercarbonats vorzugsweise in Gegenwart eines Bleichaktivators statt, der unter Perhydrolysebedingungen eine organische Peroxocarbonsäure bildet. Zu den gegebenenfalls in den Mitteln enthaltenen Bleichaktivatoren gehören insbesondere Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure und/oder Peroxocarbonsäuren mit 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen ergeben. Geeignet sind insbesondere Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen aufweisen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglykoloril (TAGU), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran sowie acetyliertes Sorbit und Mannit, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfructose, Tetraacetylxylose und Octaacetyllactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton. Auch die aus der deutschen Patentanmeldung DE 44 43 177 bekannten Bleichaktivatorkombinationen können eingesetzt werden. Zusätzlich oder anstatt derartiger Bleichaktivatoren können als sogenannte Bleichkatalysatoren bekannte Salze beziehungsweise Komplexe von Über-

gangsmetallen, zu denen insbesondere Mn, Co, Fe und/oder Cu gehören, eingesetzt werden, wie sie beispielsweise aus den deutschen Patentanmeldungen DE 44 16 438, DE 195 29 905, DE 195 36 082 oder DE 196 05 688 oder den europäischen Patentanmeldungen EP 0 392 592, EP 0 443 651, EP 0 458 397, EP 0 544 490, EP 0 549 271, EP 0 630 964 oder EP 0 693 550 bekannt sind.

Wasch- und Reinigungsmittel können außer Alkalipercarbonat und dem erfindungsgemäß zu verwendenden wasserlöslichen Salz sowie gegebenenfalls dem Bleichaktivator alle in derartigen Mitteln gebräuchliche Inhaltsstoffe enthalten, zu denen insbesondere Builder-substanzen, oberflächenaktive Tenside, zusätzliche organische und/oder insbesondere anorganische Persauerstoffverbindungen, wassermischbare organische Lösungsmittel, Enzyme, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte, pH-Regulatoren und weitere Hilfsstoffe, wie optische Aufheller, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren, Schaumregulatoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Abrasivmittel sowie Farb- und Duftstoffe gehören.

Zu den in Frage kommenden Tensiden gehören insbesondere anionische Tenside, nicht-ionische Tenside und deren Gemische. Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere Alkylglykoside und Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Alkylglykosiden oder linearen oder verzweigten Alkoholen mit jeweils 12 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 3 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 Alkylethergruppen. Weiterhin sind entsprechende Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von N-Alkyl-aminen, vicinalen Diolen, Fettsäureestern und Fettsäureamiden, die hinsichtlich des Alkylteils den genannten langkettigen Alkoholderivaten entsprechen, sowie von Alkylphenolen mit 5 bis 12 C-Atomen im Alkylrest brauchbar.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere Seifen und solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen mit bevorzugt Alkaliionen als Kationen enthalten. Verwendbare Seifen sind bevorzugt die Alkalisalze der gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen. Derartige Fettsäuren können auch in nicht vollständig neutralisierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Tensiden des Sulfat-Typs gehören die Salze der Schwefelsäurehalbester von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen und die Sulfa-

tierungsprodukte der genannten nichtionischen Tenside mit niedrigem Ethoxylierungsgrad. Zu den verwendbaren Tensiden vom Sulfonat-Typ gehören lineare Alkylbenzolsulfonate mit 9 bis 14 C-Atomen im Alkylteil, Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, sowie Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen, die bei der Umsetzung entsprechender Monoolefine mit Schwefeltrioxid entstehen, sowie alpha-Sulfofettsäureester, die bei der Sulfonierung von Fettsäuremethyl- oder -ethylestern entstehen.

Derartige Tenside sind in den Reinigungs- oder Waschmitteln in Mengenanteilen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 50 Gew.-%, insbesondere von 8 Gew.-% bis 30 Gew.-%, enthalten. In Mitteln für die Reinigung von Geschirr können die genannten Untergrenzen jedoch unterschritten werden; der Tensidgehalt in derartigen Mitteln liegt vorzugsweise bei 0,1 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 Gew.-% bis 5 Gew.-%.

Als gewünschtenfalls vorhandene zusätzliche Bleichmittel auf Persauerstoffbasis kommen insbesondere organische Persäuren, Wasserstoffperoxid und unter den Anwendungsbedingungen Wasserstoffperoxid abgebende anorganische Salze, wie Perborat, Persulfat und/oder Persilikat, in Betracht. Sofern feste Persauerstoffverbindungen eingesetzt werden sollen, können diese in Form von Pulvern oder Granulaten verwendet werden, die auch in im Prinzip bekannter Weise umhüllt sein können. Bevorzugt wird als zusätzliches Bleichmittel Alkaliperborat-Monohydrat eingesetzt. Falls das Wasch- oder Reinigungsmittel zusätzliche Persauerstoffverbindungen enthält, sind diese einschließlich des Alkalicarbonats in Mengen von vorzugsweise 5 Gew.-% bis 30 Gew.-%, insbesondere 10 Gew.-% bis 25 Gew.-% vorhanden, wobei diese Mengen einschließlich des Alkalipercarbonats zu verstehen sind.

Außerdem können die Wasch- und Reinigungsmittel wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen, organischen und/oder anorganischen Builder enthalten. Zu den wasserlöslichen organischen Buildersubstanzen gehören Polycarbonsäuren, insbesondere Citronensäure und Zuckersäuren, monomere und polymere Aminopolycarbonsäuren, insbesondere Methylglycindiessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Ethylendiamintetraessigsäure sowie Polyasparaginsäure, Polyphosphonsäuren, insbesondere Aminotris(methylen-

phosphonsäure), Ethylendiamintetrakis(methylenphosphonsäure) und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, polymere Hydroxyverbindungen wie Dextrin sowie polymere (Poly-)carbonsäuren, insbesondere die durch Oxidation von Polysacchariden zugänglichen Polycarboxylate der internationalen Patentanmeldung WO 93/16110 beziehungsweise der internationalen Patentanmeldung WO 92/18542 oder der europäischen Patentschrift EP 0 232 202, polymere Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Maleinsäuren und Mischpolymere aus diesen, die auch geringe Anteile polymerisierbarer Substanzen ohne Carbonsäurefunktionalität einpolymerisiert enthalten können. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren ungesättigter Carbonsäuren liegt im allgemeinen zwischen 5 000 und 200 000, die der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, jeweils bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Als wasserlösliche organische Buildersubstanzen können auch Terpolymere eingesetzt werden, die als Monomere zwei ungesättigte Säuren und/oder deren Salze sowie als drittes Monomer Vinylalkohol und/oder einem veresterten Vinylalkohol oder ein Kohlenhydrat enthalten. Das erste saure Monomer beziehungsweise dessen Salz leitet sich von einer monoethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäure und vorzugsweise von einer C₃-C₄-Monocarbonsäure, insbesondere von (Meth)-acrylsäure ab. Das zweite saure Monomer beziehungsweise dessen Salz kann ein Derivat einer C₄-C₈-Dicarbonsäure, wobei Maleinsäure besonders bevorzugt ist, und/oder ein Derivat einer Allylsulfonsäure, die in 2-Stellung mit einem Alkyl- oder Arylrest substituiert ist, sein. Derartige Polymere lassen sich insbesondere nach Verfahren herstellen, die in der deutschen Patentschrift DE 42 21 381 und der deutschen Patentanmeldung DE 43 00 772 beschrieben sind, und weisen im allgemeinen eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 200 000 auf. Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen DE 43 03 320 und DE 44 17 734 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze beziehungsweise Vinylacetat aufweisen. Die organischen Buildersubstanzen können, insbesondere zur Her-

stellung flüssiger oder pastenförmiger Mittel, in Form wäßriger Lösungen, vorzugsweise in Form 30- bis 50-gewichtsprozentiger wäßriger Lösungen eingesetzt werden. Alle genannten Säuren werden in der Regel in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere ihre Alkalisalze, eingesetzt. Derartige organische Buildersubstanzen können gewünschtenfalls in Mengen bis zu 40 Gew.-%, insbesondere bis zu 25 Gew.-% und vorzugsweise von 1 Gew.-% bis 8 Gew.-% enthalten sein. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in pastenförmigen oder flüssigen Mitteln eingesetzt.

Als wasserlösliche anorganische Buildermaterialien kommen insbesondere Polyphosphate, vorzugsweise Natriumtriphosphat, in Betracht. Als wasserunlösliche, wasserdispergierbare anorganische Buildermaterialien werden insbesondere kristalline oder amorphe Alkalialumosilikate, in Mengen von bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise nicht über 40 Gew.-% und in flüssigen Mitteln insbesondere von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, eingesetzt. Unter diesen sind die kristallinen Natriumalumosilikate in Waschmittelqualität, insbesondere Zeolith A, P und gegebenenfalls X, bevorzugt. Mengen nahe der genannten Obergrenze werden vorzugsweise in festen, teilchenförmigen Mitteln eingesetzt. Geeignete Alumosilikate weisen insbesondere keine Teilchen mit einer Korngröße über 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80 Gew.-% aus Teilchen mit einer Größe unter 10 µm. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentschrift DE 24 12 837 bestimmt werden kann, liegt in der Regel im Bereich von 100 bis 200 mg CaO pro Gramm. Geeignete Substitute beziehungsweise Teils Substitute für das genannte Alumosilikat sind kristalline Alkalisilikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können. Die in den Mitteln als Gerüststoffe brauchbaren Alkalisilikate weisen vorzugsweise ein molares Verhältnis von Alkalioxid zu SiO₂ unter 0,95, insbesondere von 1:1,1 bis 1:12 auf und können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:2 bis 1:2,8. Solche mit einem molaren Verhältnis Na₂O:SiO₂ von 1:1,9 bis 1:2,8 können nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 425 427 hergestellt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der allgemeinen Formel Na₂Si_xO_{2x+1} · y H₂O eingesetzt,

in der x, das sogenannte Modul, eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Kristalline Schichtsilikate, die unter diese allgemeine Formel fallen, werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP 0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate sind solche, bei denen x in der genannten allgemeinen Formel die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. δ -Natriumsilikate mit einem Modul zwischen 1,9 und 3,2 können gemäß den japanischen Patentanmeldungen JP 04/238 809 oder JP 04/260 610 hergestellt werden. Auch aus amorphen Alkalisilikaten hergestellte, praktisch wasserfreie kristalline Alkalisilikate der obengenannten allgemeinen Formel, in der x eine Zahl von 1,9 bis 2,1 bedeutet, herstellbar wie in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 548 599, EP 0 502 325 und EP 0 452 428 beschrieben, können in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform von Mitteln, in denen die erfindungsgemäße Verwendung stattfindet, wird ein kristallines Natriumschichtsilikat mit einem Modul von 2 bis 3 eingesetzt, wie es nach dem Verfahren der europäischen Patentanmeldung EP 0 436 835 aus Sand und Soda hergestellt werden kann. Kristalline Natriumsilikate mit einem Modul im Bereich von 1,9 bis 3,5, wie sie nach den Verfahren der europäischen Patentschriften EP 0 164 552 und/oder EP 0 293 753 erhältlich sind, werden in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform solcher Mittel eingesetzt. Falls als Buildersubstanz auch Alkalialumosilikat, insbesondere Zeolith, vorhanden ist, beträgt das Gewichtsverhältnis Alumosilikat zu Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanzen, vorzugsweise 1:10 bis 10:1. In Mitteln, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis von amorphem Alkalisilikat zu kristallinem Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1.

Buildersubstanzen sind in den Wasch- oder Reinigungsmitteln vorzugsweise in Mengen bis zu 60 Gew.-%, insbesondere von 5 Gew.-% bis 40 Gew.-%, enthalten, während Desinfektionsmittel vorzugsweise frei von den lediglich die Komponenten der Wasserhärte komplexierenden Buildersubstanzen sind und bevorzugt nicht über 20 Gew.-%, insbeson-

dere von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-%, an schwermetallkomplexierenden Stoffen, vorzugsweise aus der Gruppe umfassend Aminopolycarbonsäuren, Aminopolyphosphonsäuren und Hydroxypolyphosphonsäuren und deren wasserlösliche Salze sowie deren Gemische, enthalten,

Als in Wasch- und Reinigungsmitteln verwendbare Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Cutinasen, Amylasen, Pullulanasen, Cellulasen, Hemicellulasen, Xylanasen, Oxidasen und Peroxidasen sowie deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Pilzen oder Bakterien, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Humicola lanuginosa*, *Humicola insolens*, *Pseudomonas pseudoalcaligenes* oder *Pseudomonas cepacia* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die gegebenenfalls verwendeten Enzyme können, wie zum Beispiel in den internationalen Patentanmeldungen WO 92/11347 oder WO 94/23005 beschrieben, an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Inaktivierung zu schützen. Sie sind in Wasch- und Reinigungsmitteln in Mengen von vorzugsweise bis zu 2 Gew.-%, insbesondere von 0,2 Gew.-% bis 1,5 Gew.-%, enthalten.

Zu den in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere wenn sie in flüssiger oder pastöser Form vorliegen, verwendbaren organischen Lösungsmitteln gehören Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol und tert.-Butanol, Diole mit 2 bis 4 C-Atomen, insbesondere Ethylenglykol und Propylenglykol, sowie deren Gemische und die aus den genannten Verbindungsklassen ableitbaren Ether. Derartige wassermischbare Lösungsmittel sind in Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln vorzugsweise nicht über 30 Gew.-%, insbesondere von 6 Gew.-% bis 20 Gew.-%, vorhanden.

Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können derartige Mittel system- und umweltverträgliche Säuren, insbesondere Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren, insbesondere

Schwefelsäure, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten. Derartige pH-Regulatoren sind in den Mitteln vorzugsweise nicht über 20 Gew.-%, insbesondere von 1,2 Gew.-% bis 17 Gew.-%, enthalten.

Zu den für den Einsatz in Waschmitteln für die Wäsche von Textilien in Frage kommenden Farbübertragungsinhibitoren gehören insbesondere Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylimidazole, polymere N-Oxide wie Poly-(vinylpyridin-N-oxid) und Copolymere von Vinylpyrrolidon mit Vinylimidazol.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der harten Oberfläche und insbesondere von der Textilfaser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so den Builder beziehungsweise Co-Builder zu unterstützen. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel Aldehydstärken. Bevorzugt werden Celluloseether, wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether, wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Die Mittel können als optische Aufheller zum Beispiel Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, zum Beispiel die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryryl)-diphenyls, oder 4-(4-

Chlorstyryl)-4'-(2-sulfostryryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten optischen Aufheller können verwendet werden.

Insbesondere beim Einsatz in maschinellen Wasch- und Reinigungsverfahren kann es von Vorteil sein, den Mitteln übliche Schauminhibitoren zuzusetzen. Als Schauminhibitoren eignen sich beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an C₁₈-C₂₄-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure oder Bisfettsäurealkylendiamiden. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonem, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren, insbesondere Silikon- und/oder Paraffin-haltige Schauminhibitoren, an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Die Herstellung fester Mittel bietet keine Schwierigkeiten und kann auf bekannte Weise, zum Beispiel durch Sprühtrocknen oder Granulation, erfolgen, wobei Persauerstoffverbindungen, insbesondere das Alkalipercarbonat, und sonstige thermisch empfindliche Inhaltsstoffe gegebenenfalls später separat zugesetzt werden. Zur Herstellung von Mitteln mit erhöhtem Schüttgewicht, insbesondere im Bereich von 650 g/l bis 950 g/l, ist ein aus der europäischen Patentschrift EP 0 486 592 bekanntes, einen Extrusionschritt aufweisendes Verfahren bevorzugt. Flüssige beziehungsweise pastöse Wasch- oder Reinigungsmittel in Form von übliche Lösungsmittel enthaltenden Lösungen werden in der Regel durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe, die in Substanz oder als Lösung in einen automatischen Mischer gegeben werden können, hergestellt.

Patentansprüche

1. Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können, zur Stabilisierung von teilchenförmigem Alkalipercarbonat.
2. Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können, zur Stabilisierung von Alkalipercarbonat in pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.
3. Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können, zur Stabilisierung von Alkalipercarbonat in flüssigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.
4. Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können, zur Stabilisierung von Alkalipercarbonat in pastenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.
5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige oder pastenförmige Mittel wasserfrei ist.
6. Verwendung wasserlöslicher Salze, die Kristallwasser anlagern können, zur Stabilisierung von Alkalipercarbonat in blockförmigen, insbesondere tablettenförmigen Wasch- oder Reinigungsmitteln.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Salze aus den Alkaliacetaten, den Alkalitricitrat-dihydraten und deren Mischungen ausgewählt werden.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Salz ein Natriumsalz ist.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalipercarbonat Natriumpercarbonat ist.
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierung in Gegenwart eines Bleichaktivators stattfindet, der unter Perhydrolyse-

bedingungen eine organische Peroxocarbonsäure bildet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 97/02301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B15/10 C11D3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 02670 A (PROCTER & GAMBLE ;BAILLELY GERARD MARCEL (GB); DOVEY ANTHONY (GB); 26 January 1995 see page 3, line 3 - page 4, line 11; example 1 ---	1,2,8,9
X	DE 44 24 005 A (HENKEL KGAA) 11 January 1996 see page 2, line 48 - page 3, line 8 ---	1,2,7
A	EP 0 268 170 A (HENKEL KGAA) 25 May 1988 see page 3, line 17 - line 19; claim 1 ---	1,2
A	DD 140 140 A (R. WINDISCH ET AL) 13 February 1980 see page 4, line 2 - line 18 ---	1,2
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 September 1997

Date of mailing of the international search report

17.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Clement, J-P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/02301

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 24 104 A (DEGUSSA) 19 January 1995 see page 2, line 49 - page 3, line 18 ---	1,2
A	EP 0 546 815 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 16 June 1993 see page 2, line 31 - line 40 ---	1,2
A	FR 2 229 766 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13 December 1974 see page 3, line 20 - line 29 -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/02301

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9502670 A	26-01-95	EP 0634482 A AU 7330694 A BR 9407275 A CA 2167159 A JP 9500167 T	18-01-95 13-02-95 01-10-96 26-01-95 07-01-97
DE 4424005 A	11-01-96	WO 9601887 A	25-01-96
EP 0268170 A	25-05-88	DE 3639115 A DE 3786882 A JP 63137999 A US 4938889 A	19-05-88 09-09-93 09-06-88 03-07-90
DD 140140 A		NONE	
DE 4324104 A	19-01-95	AU 6647994 A CN 1127498 A CZ 9600018 A WO 9502555 A EP 0710215 A FI 960208 A HU 72833 A JP 9500084 T PL 312608 A SK 4296 A ZA 9405218 A	13-02-95 24-07-96 15-05-96 26-01-95 08-05-96 16-01-96 28-05-96 07-01-97 29-04-96 08-05-96 27-02-95
EP 0546815 A	16-06-93	BR 9204968 A CA 2084606 A DE 69212288 D DE 69212288 T ES 2089423 T JP 5301702 A US 5258133 A ZA 9209580 A	15-06-93 12-06-93 22-08-96 05-12-96 01-10-96 16-11-93 02-11-93 10-06-94
FR 2229766 A	13-12-74	AU 6883374 A BE 814939 A DE 2422691 A GB 1456591 A	13-11-75 13-11-74 05-12-74 24-11-76

Information on patent family members

PCT/EP 97/02301

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2229766 A		JP 50052375 A	09-05-75
		NL 7406437 A	18-11-74

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/02301

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B15/10 C11D3/39

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 02670 A (PROCTER & GAMBLE ;BAILLELY GERARD MARCEL (GB); DOVEY ANTHONY (GB);) 26.Januar 1995 siehe Seite 3, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 11; Beispiel 1	1,2,8,9
X	DE 44 24 005 A (HENKEL KGAA) 11.Januar 1996 siehe Seite 2, Zeile 48 - Seite 3, Zeile 8	1,2,7
A	EP 0 268 170 A (HENKEL KGAA) 25.Mai 1988 siehe Seite 3, Zeile 17 - Zeile 19; Anspruch 1	1,2
A	DD 140 140 A (R. WINDISCH ET AL) 13.Februar 1980 siehe Seite 4, Zeile 2 - Zeile 18	1,2
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9.September 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17.09.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Clement, J-P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02301

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 24 104 A (DEGUSSA) 19.Januar 1995 siehe Seite 2, Zeile 49 - Seite 3, Zeile 18 ---	1,2
A	EP 0 546 815 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 16.Juni 1993 siehe Seite 2, Zeile 31 - Zeile 40 ---	1,2
A	FR 2 229 766 A (PROCTER & GAMBLE COMPANY) 13.Dezember 1974 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 29 -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/02301

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9502670 A	26-01-95	EP 0634482 A AU 7330694 A BR 9407275 A CA 2167159 A JP 9500167 T	18-01-95 13-02-95 01-10-96 26-01-95 07-01-97
DE 4424005 A	11-01-96	WO 9601887 A	25-01-96
EP 0268170 A	25-05-88	DE 3639115 A DE 3786882 A JP 63137999 A US 4938889 A	19-05-88 09-09-93 09-06-88 03-07-90
DD 140140 A		KEINE	
DE 4324104 A	19-01-95	AU 6647994 A CN 1127498 A CZ 9600018 A WO 9502555 A EP 0710215 A FI 960208 A HU 72833 A JP 9500084 T PL 312608 A SK 4296 A ZA 9405218 A	13-02-95 24-07-96 15-05-96 26-01-95 08-05-96 16-01-96 28-05-96 07-01-97 29-04-96 08-05-96 27-02-95
EP 0546815 A	16-06-93	BR 9204968 A CA 2084606 A DE 69212288 D DE 69212288 T ES 2089423 T JP 5301702 A US 5258133 A ZA 9209580 A	15-06-93 12-06-93 22-08-96 05-12-96 01-10-96 16-11-93 02-11-93 10-06-94
FR 2229766 A	13-12-74	AU 6883374 A BE 814939 A DE 2422691 A GB 1456591 A	13-11-75 13-11-74 05-12-74 24-11-76

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 97/02301

09-05-75
18-11-74